

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-007336
(43)Date of publication of application : 14.01.1986

(51)Int.Cl.

C08J 3/28
C08F283/04
// (C08F283/04
C08F220:20)

(21)Application number : 59-128977

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 21.06.1984

(72)Inventor : YASUDA NORIHIKO

(54) THERMALLY RECOVERABLE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermally recoverable material having excellent abrasion resistance, oil resistance and heat resistance, such as heat-shrinkable tube, etc., by compounding a polyfunctional (meth)acrylate monomer to a copolymer of a polyamide and a polyether amide, and crosslinking the mixture with radiation.

CONSTITUTION: A copolymer composed of a polyamide and a polyether amide (so-called polyamide elastomer) is compounded with a polyfunctional (meth) acrylate (e.g. trimethylolpropane trimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, etc.), added with pigment and processing aid, etc. as arbitrary components, extruded with an extruder in the form of a tube, irradiated with electron ray, heated and expanded at 200° C, and cooled with water keeping the expanded state to obtain the objective heat-shrinkable tube.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-7336

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 J 3/28
C 08 F 283/04
//C 08 F 283/04
220:20

識別記号

CFG

庁内整理番号

7248-4F
6746-4J
6746-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 熱回復性物品

⑯ 特 願 昭59-128977

⑰ 出 願 昭59(1984)6月21日

⑱ 発 明 者 安 田 則 彦 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社
大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

熱回復性物品

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミドとポリエーテルアミドとの共重合体に多官能性アクリルモノマー又は多官能性メタクリレートモノマーを含有せしめて成る樹脂組成物の成型品であつて、放射線照射架橋されていることを特徴とする熱回復性物品。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、電子線等の高エネルギー放射線の照射により架橋された耐摩耗性、耐油性、耐熱性の樹脂組成物から成る熱回復性物品に関するものであつて、主に機器配線等の端末、接続部分の絶縁、保護層等として耐摩耗性、耐熱性が要求される部分に、或は自動車エンジンルーム等の耐油性、耐熱性が要求される部分に用いられるものである。

〔発明の背景〕

ポリアミド樹脂(例えばナイロン6、ナイロン

66、ナイロン12等)は、耐摩耗性及び耐油性に優れた材料として知られており、更に耐熱性を上げるために、架橋助剤である多官能性モノマーを添加して、電子線等の高エネルギー放射線を照射することによつて架橋させることが行なわれている。例えば、特開昭57-9003号には、多官能性モノマーとして、トリアリルシアヌレート又はトリアリルイソシアヌレートを追加したポリアミド樹脂組成物が、特開昭57-119911号には、トリアリルシアヌレート又はトリアリルイソシアヌレートが添加された組成物がそれぞれ開示されている。ところが、上記従来のポリアミド樹脂組成物は、熱回復性物品の一つである熱収縮性チューブにも用いられているが、得られたチューブは、熱収縮性を付与するための膨張工程において、膨張性にムラがあるために膨張加工が均一にできなかった。

又、ポリアミド樹脂は、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのメタクリレート系多官能性モノマー、又はトリメチロールプロパント

リアクリレートなどのアクリレート系多官能性モノマーにより架橋することが困難とされている。

〔発明の要約〕

本発明は、上記ポリアミド樹脂に代り、ポリアミド樹脂と同様程度或はそれ以上の耐摩耗性と耐油性を有し、耐熱性に優れた放射線照射架橋された熱回復性物品を提供するもので、その要旨は、ポリアミドとポリエーテルアミドとの共重合体に多官能性アクリレートモノマー又は多官能性メタクリレートモノマーを含有せしめて成る樹脂組成物の成型品であつて、放射線照射架されていることを特徴とする熱回復性物品にある。

〔発明の具体的説明〕

本発明において、ポリアミドとポリエーテルアミドの共重合体は、 $\text{-(NH-CO-(CH}_2\text{)}_n\text{NH)}_x$ ($n = 4 \sim 11$) なる構造をもつポリアミドと、 $\text{-(CO-R}_1\text{-CO)}_m\text{-(NH-(R}_2\text{O)}_p\text{R}_2\text{-NH)}_n$ なる構造をもつポリエーテルアミドとからなる共重合体（いわゆるポリアミドエラストマー）である。

多官能性アクリレート及び多官能性メタクリレ

ートとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタンアクリレートなどが使用できる。これらの多官能性モノマーは、ポリアミド樹脂に対しては架橋が困難であるとされているが、本発明に代る上記共重合体に対しては、放射線架橋が可能なものである。

本発明の樹脂組成物は、ポリアミド樹脂と同等或はそれ以上に耐摩耗性と耐油性に優れていると同時に、電子線等の高エネルギー放射線照射によつて架橋されると耐熱性の優れたものとなる。

本発明においては、顔料、加工助剤等の他の添加剤を添加しても、本発明の効果を妨げるものではない。本発明の熱回復性物品はチューブ、テープその他用途に応じた形状をなす成型品で、材料自体に記憶された膨張、延伸などの変形が使用時において加熱により収縮など回復する性質をもつものである。

本発明の効果を実施例に基づき、以下に説明する。第1表に示す配合の種々の組成物を押出機で内径3mm、肉厚0.6mmのチューブに成型し、このチューブに電子線を10Mrad照射した。然る後200℃に加熱し、膨張して内径8mmとし、膨張した状態のままで水冷して、熱収縮性チューブを作成した。

得られた熱収縮性チューブについて、以下の方法により耐熱性と膨張性を評価した。

耐熱性：温度300℃の溶融ハンダに浸漬し、変形するか否かを観察した。

膨張性：250℃に加熱し、内圧をかけて2倍に膨張したときの膨張状態を観察した。

表 1
試 験

試料	実施例 1	" 2	" 3	" 4	比較例 1	" 2	" 3	" 4	" 5
グリラツクス1)A-150	100				100				100
" A-800		100	100	100					100
12ナイロン2)(AMNO)					100				
" 3) (ダイミフル-1940)									
TAC 4)									
TAIC 5)								3	
TMPT 6)	3	3		5	0.5				
TMPTA 7)			3						
800℃ハンダ浸漬10秒 ¹⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
膨 張 性・2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△

- 1 溶解・・・融けて流れてしまう。
- ◎・・・形状を十分保持している。
- 2 ×・・・融けて流れる為、膨張不可
- △・・・部分的に膨張可だが不安定で穴があいたり、ムラがある。
- ◎・・・膨張可
- 1) ポリアミド-ポリエーテルアミド共重合体
大日本インキ化学工業製品 (A-150 は密度 0.94、曲げ弾性率 1,000 のもの、A-300 は密度 1.01、曲げ弾性率 3,000 のもの)
- 2) 12 ナイロン AMNO (品番) 日本リルサン製
- 3) 12 ナイロン ダイアミド L-1940 ダイセル製：商品名
- 4) TAC トリアリルシアヌレート
- 5) TAIC トリアリルイソシアヌレート
- 6) TMPT トリメチロールプロバントリメタクリレート
- 7) TMPTA トリメチロールプロバントリアクリレート

第1表の結果から明らかな様に、本発明に係るポリアミドとポリエーテルアミドとの共重合体にトリメチロールプロバントリメタクリレート及びトリメチロールプロバントリアクリレートを添加したものは、耐熱性に優れ、同時に膨張も容易にできるものであつた(実施例1~4)。これに対し、12ナイロンにトリメチロールプロバントリメタクリレートを添加したものは、架橋が十分でなく、溶解ハンダに浸漬すると変形して耐熱性に劣るものであり、膨張もうまくいかなかつた(比較例2、3)。ポリアミドとポリエーテルアミドとの共重合体に^トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートを添加したものは、架橋が十分であるので耐熱性には優れているが、均一に膨張できなかつた(比較例4、5)。又架橋されていない成型品は耐熱性及び膨張性に劣る(比較例1)。

代理人 弁理士 上代哲司



BEST AVAILABLE COPY